N° A. O. 2698

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marcel ASSO

1re **THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE QUELQUES HYDROXOCOMPLEXES ORGANOSTANNIQUES PAR ÉLECTROMÉTRIE, THERMOGRAVIMÉTRIE ET MÉTHODE DES RESTES.

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 5 novembre 1968 devant la Commission d'examen.

MM. G. CARPENI *Président.*
Y. DOUCET, M. LAFFITTE *Examinateurs.*

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1968

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545823_0071

N° A. O. 2698

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marcel ASSO

1re **THÈSE.** — Contribution a l'étude physico-chimique de quelques hydroxocomplexes organostanniques par électrométrie, thermogravimétrie et méthode des restes.

2e **THÈSE.** — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 5 novembre 1968 devant la Commission d'examen.

MM. G. CARPENI *Président.*
Y. DOUCET, M. LAFFITTE } *Examinateurs.*

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale A de la Faculté des Sciences de Marseille, sous la direction de M. le Professeur G. Carpeni.

Qu'il me soit permis de lui adresser mes sentiments de vive et profonde gratitude pour la bienveillante attention qn'il m'a toujours prodiguée et pour la formation scientifique qu'il m'a permis d'acquérir. Je tiens à l'assurer de mon respectueux dévouement.

J'adresse mes plus vifs remerciements à MM. les Professeurs Y. Doucet et M. Laffitte qui ont bien voulu accepter de juger cette thèse.

J'exprime ma reconnaissance au Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle qui a permis la réalisation de ce travail et au Service de Documentation du Centre d'Information de l'Étain pour son obligeance.

Je remercie enfin M. R. Sabbah et tous mes camarades de Laboratoire pour l'amitié qu'ils m'ont toujours témoignée ainsi que pour leur cordiale collaboration.

Revue de Chimie minérale,
t. 5, 1968, p. 1051.

Étude électrométrique de quelques hydroxocomplexes organostanniques (*)

par

Marcel ASSO

Faculté des Sciences de Marseille,
Laboratoire de Chimie Minérale A
(Professeur G. CARPÉNI).

Notations.

c : concentration analytique en Sn ($mol \cdot l^{-1}$),

c_{nz} : isopolycation (ou molécule) renfermant n atomes d'étain et z groupements hydroxydes — ou sa concentration ($mole \cdot l^{-1}$),

E : force électromotrice mesurée en millivolt,

E_c : tension de l'électrode au calomel, en millivolt,

E_v : tension de l'électrode de verre, en millivolt,

$\sum_j E_j$: somme des tensions de jonction liquide, entre deux solutions différentes, en millivolt,

F : le Faraday ($\simeq$ 96 500 coulombs $\cdot$ équi.$^{-1}$),

h, ph : concentration ($mole \cdot l^{-1}$) des ions H^+ et son cologarithme,

J : force ionique du milieu $= 1/2 \sum_i c_i v_i^2$, (c_i et v_i sont la concentration et la valence de l'ion d'espèce i),

k_e, pk_e : produit ionique de l'eau ($mole^2 \cdot l^{-2}$) et son cologarithme.

k_{cn} : constante de condensation (ou association), exprimée en « concentration », relative à l'équilibre : $nc_{10} \rightleftarrows c_{n0}$; $k_{cn} = c_{n0} \cdot c_{10}^{-n}$,

(*) Mémoire ultime d'une thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, présentée à la Faculté des Sciences de Marseille, le 5 novembre 1968.

GAUTHIER-VILLARS, PARIS.

k_{nz} : constante de dissociation d'ordre z, exprimée en « concentration », relative à l'équilibre $c_{n(z-1)} \rightleftarrows c_{nz} + H^+$; $k_{nz} = c_{nz} \cdot h \cdot c^{-1}_{n(z-1)}$,

k_{nz}^* : constante de dissociation globale, exprimée en « concentration » :

$$k_{nz}^* = k_{n1} \cdot k_{n2} \ldots k_{nz} = \prod_z k_{nz},$$

R : constante des gaz parfaits = 8,315 joules/°K·mole,

T : température en degré Kelvin,

t : température en degré Celsius,

x : taux de neutralisation défini par le rapport du nombre d'équivalents OH ajoutés au nombre d'atomes d'étain : $x = oh \cdot c^{-1}$,

X : taux de neutralisation « combiné » : $X = x + (h - oh)c^{-1}$,

Δ : écart quadratique moyen = $(\Sigma d^2/N)^{1/2}$; N étant le nombre de mesures et d la différence $| x_{calc} - x_{exp} |$,

$\Delta H°_T$, $\Delta G°_T$: variation de l'enthalpie standard, de l'enthalpie libre standard pour une réaction chimique, en kcal/mole,

$\Delta S°_T$: variation de l'entropie standard pour une réaction chimique, en cal/°K·mole,

ε : constante diélectrique du solvant (coulomb^2·newton^{-1}·m^{-2}).

f_{H^+} : coefficient d'activité des ions H^+ (l·mole^{-1}).

INTRODUCTION

De nombreux composés de cations polyvalents dissous dans l'eau manifestent une certaine acidité par suite de leur hydrolyse en protons et ions ou molécules hydroxo. En réalité, les phénomènes sont souvent plus compliqués. Les hydroxocations ont tendance, surtout s'ils sont en quantité notable, à se condenser ou à s'associer — comme dans le cas des isopolyanions — en ions polynucléaires. Les ions issus de la réaction du type précédent sont basiques, en général peu solubles et difficiles à étudier, en dépit de la grande variété des techniques utilisées : polarographie, potentiométrie, cryométrie et mesures de coefficients de partage.

Du point de vue théorique, il semble que la polymérisation augmente avec le nombre de liaisons OH disponibles par atome métallique, aussi la complexité s'accroît-elle avec la valence de l'élément. Par contre, la coordination de l'atome central avec des groupements, tels que NH_3 ou même de radicaux organiques, diminue le nombre de groupes OH fixés, réduit par conséquent les possibilités d'isopolymérisation et influe fortement sur la solubilité et l'acidité des solutions. C'est pourquoi, les ions complexes aminés, connus depuis la fin du siècle dernier ont été particulièrement étudiés. De même, certains cations organométalliques, notamment les dérivés méthy-

lés (*) du gallium, Me_2Ga^+ [1] [2], du plomb, Me_2Pb^{2+} [3], du thallium, Me_2Tl^+ [4], du mercure, $MeHg^+$ [5] et de l'étain, Me_2Sn^{2+} [6] [7] peuvent donner, en solution, des hydroxocomplexes polynucléaires ne renfermant, en général, qu'un nombre restreint d'atomes métalliques. Parmi ces composés, les dérivés méthylés de l'étain IV sont facilement ionisables et se prêtent aisément à des mesures électrométriques.

Les diverses études entreprises sur les cations organostanniques et en particulier, sur le cation hydraté divalent Me_2Sn^{2+}, ont montré qu'il existait, en solution, des équilibres entre espèces monomères et espèces polymères. Gingold [8] a, le premier, mentionné la dissociation des dihalogénures organostanniques et Rochow et Seyferth [9] ont déterminé, par la suite, la constante d'acidité du cation diméthylétain relative à l'équilibre :

$$Me_2Sn^{2+} + H_2O \rightleftarrows Me_2SnOH^+ + H^+$$

Plus récemment, en 1962, Tobias et coll. [10] ont étudié, plus en détail, les hydroxocomplexes de ce cation dans le perchlorate de sodium et ont interprété leurs résultats expérimentaux en considérant des espèces ioniques dimères et trimères formées d'après les équilibres :

$$2\ Me_2Sn^{2+} + 2\ H_2O \rightleftarrows Me_4Sn_2(OH)_2^{2+} + 2\ H^+$$

$$2\ Me_2Sn^{2+} + 3\ H_2O \rightleftarrows Me_4Sn_2(OH)_3^{+} + 3\ H^+$$

$$3\ Me_2Sn^{2+} + 4\ H_2O \rightleftarrows Me_6Sn_3(OH)_4^{2+} + 4\ H^+$$

Ces travaux ont été repris par Yasuda et Tobias [7] [11] qui, tout en les confirmant, admettent aussi la présence possible d'un ion tétramère issu de la réaction :

$$4\ Me_2Sn^{2+} + 6\ H_2O \rightleftarrows Me_8Sn_4(OH)_6^{2+} + 6\ H^+$$

De leur côté, Janssen et Luitjen [12] ont étudié les propriétés acido-basiques des solutions du cation hydraté Me_3Sn^+ et ont déterminé la constante de l'équilibre :

$$Me_3Sn^+ + H_2O \rightleftarrows Me_3SnOH + H^+$$

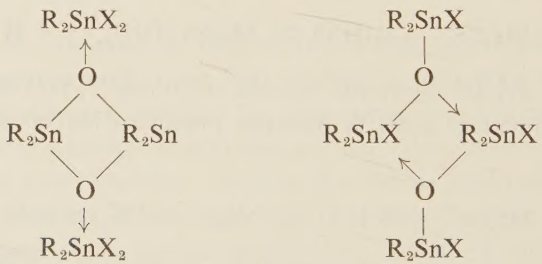
De nombreux travaux concernent l'influence de la nature et du nombre des substituants R sur la polarisabilité de la liaison Sn-O [13] [14] [15]. Ils

(*) Afin de simplifier l'écriture, les symboles abrégés Me (pour CH_3) et R (pour un radical organique) couramment utilisés dans la littérature, ont été adoptés chaque fois qu'ils n'entraînaient aucune ambiguïté dans les formules chimiques.

se limitent, en général, aux dérivés di- et trisubstitués ainsi qu'aux premiers de chaque série. Les mesures conductimétriques ont permis à Prince [16] de constater, sur les dérivés trialkylés, une augmentation de l'acidité avec l'encombrement stérique des substituants. Les recherches sur les composés monosubstitués sont moins nombreuses; cela tiendrait, peut-être, au fait que les cations RSn^{3+} se rapprocheraient de Sn^{4+} lesquels conduisent, par alcalinisation, à des hydroxydes et acides stanniques plus ou moins colloïdaux et pratiquement insolubles [17] [18]. Toutefois, les travaux de Luijten [19] signalent la dimérisation du cation $MeSn^{3+}$ en solution suivant la réaction :

$$2\ MeSn^{3+} + 4\ H_2O \rightleftarrows Me_2Sn_2(OH)_4^{2+} + 4\ H^+$$

Les analyses des composés solides des dérivés dialkylés de l'étain tétravalent — par spectrographie infrarouge et résonance magnétique nucléaire entre autres — ont conduit Brow [20], Tobias [21] [22] et Clark [23] [24] à admettre l'existence de produits de formules générales : $(R_2SnX)_2O$, $R_4Sn_2X(OH)O$ et $(R_2SnO)_n$. Ceux-ci semblent avoir été isolés par Gibbons [25], Okawara [26] [27] et Alleston [28] [29]. Signalons, aussi, que Poller [30] a obtenu, par mélange équimoléculaire de R_2SnX_2 et R_2SnO dans l'éthanol ou le benzène, un solide qui serait tétramère et qui aurait deux configurations possibles :



Pour les dérivés trialkylés, les différents travaux ont surtout porté sur l'hydroxyde de triméthylétain. Kasai [31] et Luijten [32] soulignent sa grande solubilité, tandis que Yasuda et Okawara [33] envisagent sa dimérisation. Quant à sa décomposition thermique, elle a été effectuée par Gilman et Jones [34].

Dans la série des composés monosubstitués, la seule étude, faite par Luijten [32], du solide obtenu lors de la précipitation des cations RSn^{3+} indiquerait l'existence d'un composé de formule $R_2Sn_2O(OH)_3X$.

L'analyse de ces divers travaux nous fait entrevoir l'intérêt que pourrait avoir une étude systématique des solutions de cations organostanniques.

Cependant, beaucoup de produits sont difficiles à obtenir et la plupart sont peu solubles en solution aqueuse. Pour cette raison, nous nous sommes limités à n'effectuer que l'électrométrie des composés solubles en examinant l'influence de la force ionique, de la température et de la constante diélectrique. L'interprétation des résultats, essentiellement basée sur le postulat du point isohydrique de Carpeni [35] [36] [37], a permis de définir la nature des hydroxocomplexes présents en solution, et de déterminer, en plein accord avec les résultats expérimentaux, les diverses constantes des équilibres impliqués. Afin de compléter les données électrométriques de certains composés, nous avons également utilisé la méthode des restes et les phases solides isolées ont été étudiées par thermogravimétrie.

I. PRODUITS, TECHNIQUES ET APPAREILLAGES

I. PRODUITS

1. Chlorures organostanniques Me_2SnCl_2, Me_3SnCl.

Ces composés sont préparés actuellement selon la technique de Weinberg [38]. Ils nous ont été fournis par la Société Billiton M. T. à La Haye. Leur degré de pureté a été déterminé par analyse physico-chimique :

— le chlore, électrométriquement, à partir de la réaction

$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow \underset{\downarrow}{AgCl}$$

en utilisant une électrode réversible Ag/AgCl ;

— l'étain, gravimétriquement, sous forme de SnO_2 suivant la méthode de Luijten et Van der Kerk [39] [40]. Tout produit qui avait un degré de pureté inférieur à 99 % subissait une ou plusieurs recristallisations dans le benzène.

2. Sel neutre.

Le chlorure de potassium est un produit Prolabo, R. P. « pour analyses ». Il a été recristallisé.

3. Éthanol.

L'éthanol utilisé est celui du commerce à 95 %. Afin de diminuer sa teneur en eau, nous l'avons distillé par mise au reflux sur CaO ou BaO et obtenu un produit dont la proportion d'eau, contrôlée au réactif de Fischer [41] est 1,1 %.

II. TECHNIQUES ET APPAREILLAGES

1. Électrométrie.

1.1. Appareillage

On détermine la concentration des ions H^+ des solutions maintenues à température constante dans un thermostat, en mesurant la force électromotrice d'une pile réversible avec jonction :

Électrode de verre ou à hydrogène (sous 1 atmosphère)	Solution à étudier	KCl saturé à 25° C	Solution saturée à 25° C de KCl + Hg_2Cl_2 + cristaux	Hg

qui, en circuit pratiquement ouvert, a pour expression :

$$(1) \qquad E = E_v \text{ (ou } E_H) \pm \left| \sum_j E_j \right| - E_c$$

Nous avons utilisé, comme appareil de mesure, un *p*H-mètre Radiometer sur lequel on peut apprécier $\pm$ 0,1 mV. L'électrode de référence est au calomel du type saturé. Les électrodes de verre, Radiometer et Philips, ont été préalablement étalonnées par comparaison avec une électrode à hydrogène afin de s'assurer de la linéarité de leur fonction hydrogène. De plus, un faible courant continu d'air décarbonaté ou d'azote U passe dans les solutions contenues dans le vase de mesure afin d'éviter toute carbonation.

1.2. Étalonnage

Puisque les calculs ultérieurs ne concernent pas les activités des ions H^+ mais leurs concentrations, il était nécessaire d'avoir une relation entre *ph* et E. Pour cela, nous avons préparé trois solutions d'acide fort (HCl) de titre exactement connu, environ 0,001 ; 0,01 ; 0,1 M et de base forte (KOH)

de concentrations analogues, électrolytes considérés comme entièrement dissociés aux concentrations utilisées. Dans le domaine $1 < ph < 13$, la relation d'étalonnage est linéaire :

$$(2) \qquad ph = -\,E\frac{F}{2{,}3\ RT} + p, \qquad p \text{ étant un terme constant.}$$

De plus, ce mode d'étalonnage permet de déterminer aisément le produit ionique du solvant [42]. Par ce même procédé, nous avons établi dans différents mélanges eau-éthanol, les relations d'étalonnage dont les représentations graphiques sont données dans le chapitre suivant (*).

2. Méthode des restes.

On étudie, par cette méthode, les systèmes à plusieurs composants indépendants où la température et la pression restent constantes. On obtient des diagrammes d'équilibre isotherme donnant la composition de la solution saturée et la nature des sels en équilibre avec elle. La conduite expérimentale, très classique, a été faite selon la méthode de Schreinemakers [47]. Les résultats des analyses, effectués électrométriquement à partir de solutions titrées de HCl et de KOH, sont transcrits sur un diagramme triangulaire donnant la composition en gramme/100 g de solution, en eau, chlorure et hydroxyde organostannique.

3. Thermogravimétrie.

La méthode consiste à suivre, d'une manière continue, la variation de la masse d'un composé en fonction de la température et du temps. On a utilisé deux thermobalances dont l'une est à enregistrement graphique et l'autre à enregistrement photographique. Les expériences ont été réalisées à température linéairement croissante ; la vitesse de chauffage étant de 20° C/h. On place la substance à étudier dans un creuset en porcelaine disposé sur une tige reliée au fléau de la balance. L'ensemble tige et creuset est enfermé dans une cloche en silice ouverte aux deux extrémités afin de permettre une libre circulation du courant gazeux.

(*) Si on utilise la notion de $p\mathrm{H} = -\log c_{\mathrm{H}^+} f_{\mathrm{H}^+}$, il est nécessaire d'établir une relation entre la force électromotrice d'une pile avec jonction et le pH d'une ou plusieurs solutions tampons préparées à partir de différents mélanges eau-éthanol. Le pH des solutions tampons est déterminé suivant la méthode du National Bureau of Standards [43] [44] [45] [46].

II. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les résultats expérimentaux peuvent être divisés en deux parties. La première rassemble les travaux électrométriques des solutions des hydroxo-complexes du cation diméthylétain à différentes concentrations, températures et constantes diélectriques. Quant aux résultats de l'étude des systèmes Me_3SnCl-Me_3SnOH-H_2O et Me_2SnCl_2-$Me_2Sn(OH)_2$-H_2O faite par la méthode des restes et la thermogravimétrie, ils constituent la seconde partie.

1. Étude des solutions.

L'un des buts de notre travail a été d'étudier l'influence de l'encombrement stérique sur l'éventuelle association pouvant exister dans les solutions, relativement concentrées, de divers cations organostanniques mono-, di- et trisubstitués qu'il nous a été possible d'obtenir. Cependant, la grande facilité du dichlorodiméthylétain à se dissoudre dans les solvants polaires, a fait que ce produit a été le plus étudié. Les résultats que nous donnons ici concernent l'influence de la température et la nature du milieu sur l'isopolymérisation du cation hydraté Me_2Sn^{2+}.

1.1. Influence de la température

Afin de mettre en évidence l'effet de la température sur l'association et la dissociation des cations organostanniques, nous avons effectué des titrages électrométriques du cation hydraté Me_2Sn^{2+} dans le milieu $K^+(Cl^-) = 2$ M, à 15, 25, 35 et 45° C.

L'étalonnage a été effectué suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent. Il a montré que :

— la correspondance entre E et *ph* est, aux erreurs d'expérience près, linéaire,

— les droites qui en résultent, présentent des pentes égales à celles théoriques, soit 2,303 RT/F.

L'étude des réseaux de courbes de titrage, nous a permis de noter :

a) une augmentation de l'acidité du cation hydraté puisque l'ensemble des courbes se situe dans des zones de *ph* de plus en plus acides;

b) une diminution du phénomène d'association ou de condensation puisque les écarts entre les courbes les plus diluées et les plus concentrées décroissent de façon notable;

c) quant aux coordonnées isohydriques, et en particulier l'abscisse x_i, nous pouvons constater (cf. tableau I) qu'elles ne varient pratiquement pas avec la température.

TABLEAU I

Système Me_2SnCl_2-KOH.

Paramètre variable	Milieu	t	Coordonnées isohydriques x_i	Coordonnées isohydriques ph_i
Température	$K^+(Cl) = 2$ M	15	1,45 ±0,005	5,67±0,02
		25	1,45 ±0,005	5,50±0,02
		35	1,44 ±0,005	5,30±0,04
		45	1,44 ±0,005	5,15±0,04
	$K^+(Cl^-) = 0,5$ M			
Constante diélectrique	éthanol 7,82 % (*)	25	1,44 ±0,005	5,28±0,04
(Mélange eau-éthanol)	éthanol 42,19 %	25	1,415±0,005	5,36±0,05

(*) Les concentrations en éthanol sont exprimées en g/100 g de mélange.

1.2. INFLUENCE DE LA CONSTANTE DIÉLECTRIQUE

Pour étudier les effets de la constante diélectrique sur le phénomène d'isopolyassociation, nous avons utilisé différents mélanges qui ont des propriétés acido-basiques voisines comme l'eau et l'éthanol.

L'étalonnage réalisé dans ces milieux nous a permis d'obtenir les relations $E = f(ph)$ dont les représentations graphiques sont tracées sur la figure 1.

Nous avons constaté que :

a) le comportement de l'électrode de verre dans ces mélanges ne présente aucune anomalie;

b) la constance du terme p dans la relation d'étalonnage (2) nous autorise à admettre l'invariance de l'expression (*)

$$(3) \qquad \pm \frac{-\left|\sum_j E_j\right| + E_c}{59,15} - \log f_{H^+} \text{ à } 25^\circ \text{ C}$$

Les résultats obtenus dans le milieu $K^+(Cl^-) = 0,5$ M, à 25° C et dans les

(*) Il paraît, d'ailleurs, que la tension à la jonction entre une solution aqueuse saturée de KCl et des mélanges tamponnés eau-alcool ne dépend que de la concentration de l'alcool lorsque celle-ci ne dépasse pas 90 % en masse [50] [51].

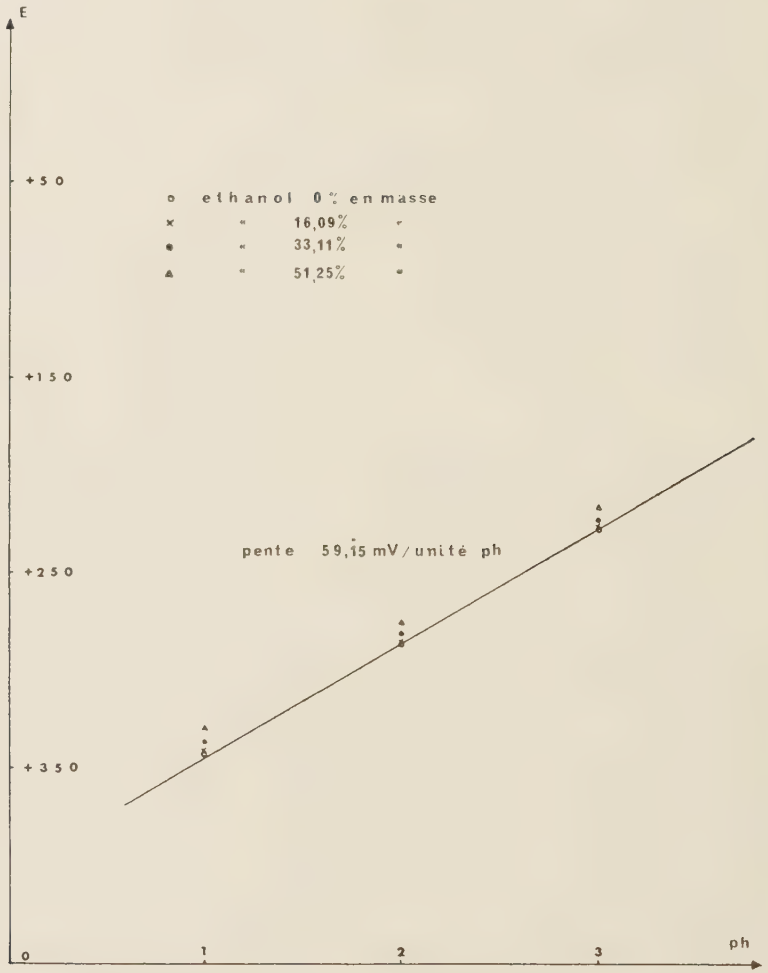


Fig. 1. — Courbes d'étalonnage $E = f(ph)$ à 25° C dans les mélanges eau-éthanol à $K^+(Cl^-) = 0{,}5$ M.

mélanges eau-éthanol, respectivement à 7,82 et 42,19 % en masse d'éthanol, montrent que :

a) l'abscisse isohydrique x_i varie légèrement (cf. tableau I);

b) la solubilité des hydroxocomplexes diminue lorsque la proportion d'éthanol augmente.

A titre d'exemple, le réseau expérimental relatif au mélange eau-éthanol à 42,19 % en masse est donné sur la figure 2.

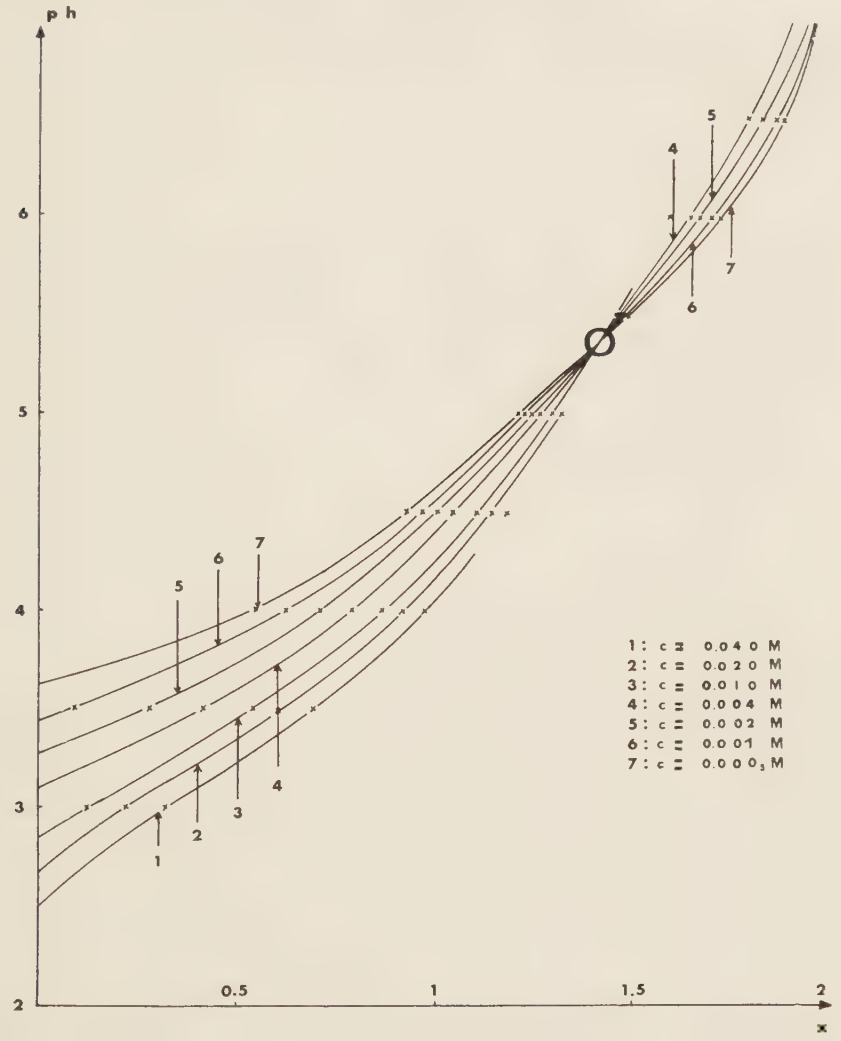


Fig. 2. — Réseau des courbes de neutralisation $ph = f(x, c)$ du système Me_2SnCl_2 + KOH [$K^+(Cl^-)$ = 0,5 M], à 25° C, dans le mélange eau-éthanol à 42,19 % en masse d'éthanol; courbes expérimentales en traits pleins, points pour les valeurs calculées.

2. Étude des phases solides.

Dans la plupart des cas, les solides obtenus par alcalinisation des solutions de chlorures organostanniques sont mal cristallisés ou amorphes; l'analyse électrométrique n'a pas permis d'en déterminer la composition.

Seuls les systèmes Me_3SnCl-Me_3SnOH-H_2O et Me_2SnCl_2-$Me_2Sn(OH)_2$-H_2O, plus solubles et conduisant à des phases solides bien cristallisées, ont pu être analysés convenablement.

2.1. Système Me_3SnCl-Me_3SnOH-H_2O

2.1.1. *Résultats des analyses.*

Ce système a été étudié par la méthode des restes à $(25 \pm 0{,}1)^\circ$ C. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau II. La figure 3 représente le diagramme d'équilibre ternaire. Nous remarquons l'existence de trois domaines correspondant aux composés suivants :

— Me_3SnCl de taux $x = OH/Sn = 0$,
— Me_6Sn_2ClOH de taux $x = 0{,}5$,
— Me_3SnOH de taux $x = 1$.

Tableau II

taux x	Composition de la solution en mole/1 000 g de solution : Me_3SnCl	Me_3SnOH	Cristaux
0	3,49	0	Me_3SnCl
0,04	3,50	0,27	»
0,08	3,52	0,25	eutectique
0,10	3,21	0,22	Me_6Sn_2ClOH
0,12	1,91	0,15	»
0,15	1,35	0,14	»
0,20	0,98	0,12	»
0,30	0,58	0,11	»
0,42	0,35	0,24	»
0,61	0,20	0,38	»
0,75	0,13	0,50	»
0,80	0,08	0,80	»
0,84	0,08	0,83	eutectique
0,90	0,07	0,77	Me_6SnOH
1	0	0,60	»

2.1.2. *Solides cristallisés.*

a) Le chlorotriméthylétain précipite, d'après le diagramme, dans les solutions de taux $0 \leqslant x \leqslant 0{,}08$. Sa solubilité est de l'ordre de 3,50 mole.l^{-1}.

b) Me_6Sn_2ClOH est un solide jusqu'ici inconnu. Il précipite dans les

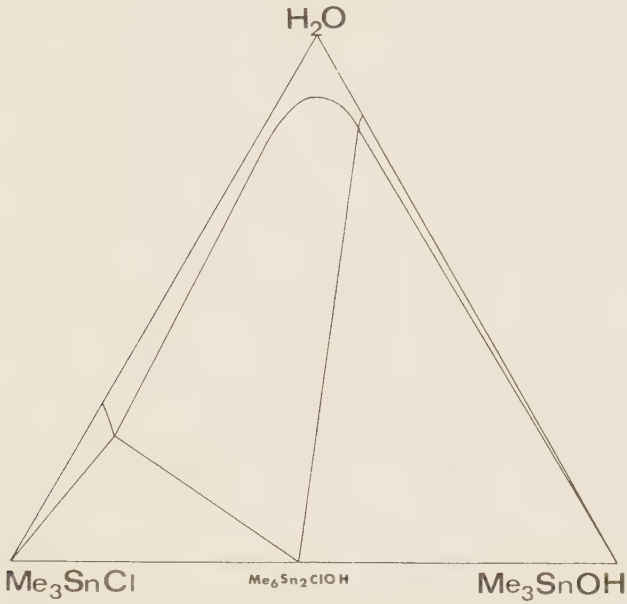


Fig. 3. — Diagramme d'équilibre ternaire
du système Me_3SnCl-Me_3SnOH-H_2O, à 25° C, en g %.

solutions de taux $0{,}08 \leqslant x \leqslant 0{,}84$, il est donc congruent. Les cristaux se présentent sous la forme de petits parallélépipèdes blancs (fig. 4 *a*).

c) L'hydroxyde Me_3SnOH, identifié par Kasai et Yasuda [31] se présente sous la forme de fines aiguilles de couleur blanche à la température ambiante (fig. 4 *b*).

2.2. Système Me_2SnCl_2-$Me_2Sn(OH)_2$-H_2O

2.2.1. *Étude des précipités.*

Par suite de la faible solubilité de l'hydroxyde $Me_2Sn(OH)_2$ et des sels basiques intermédiaires, la méthode des restes ne nous a pas donné de résultats quantitatifs. Toutefois, afin d'analyser les phases homogènes et hétérogènes qui apparaissent lors de la neutralisation du cation hydraté acide Me_2Sn^{2+}, une étude de l'évolution de ces phases a été faite. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.

Ils nous permettent d'avancer l'hypothèse de l'existence d'un sel basique de taux $x = 1{,}33$ (*) correspondant au composé de formule dualistique Me_2SnCl_2, 2 $Me_2Sn(OH)_2$ solide, qui a déjà été signalé [28] [29].

(*) Les courbes de précipitation relatives aux solutions les plus concentrées ($c = 0{,}4$ et 0,2 M) ont été enregistrées au moyen d'un programmateur électromécanique. Elles

a) Me_6Sn_2ClOH

b) Me_3SnOH

Fig. 4. — Cristaux des phases solides isolées dans le système Me_3SnCl-Me_3SnOH-H_2O.

TABLEAU III

Taux des solutions hétérogènes préparées	Durée de l'agitation : 1 jour		Durée de l'agitation : 2 jours		Durée de l'agitation : 3 jours	
	taux du précipité	taux de la solution	taux du précipité	taux de la solution	taux du précipité	taux de la solution
1,04	1,30	0,92	1,30	0,92	1,31	0,90
1,22	1,32	1,09	1,32	1,10	1,33	1,12
1,26	1,35	1,20	1,34	1,20	1,34	1,21
1,30	1,37	1,26	1,37	1,25	1,36	1,25
1,40	1,40	1,40	1,39	1,42	1,38	1,45
1,50	1,46	1,52	1,45	1,55	1,45	1,56
1,80	1,70	1,85	1,68	1,84	1,70	1,83
1,95	~ 2	~ 2	~ 2	~ 2	~ 2	~ 2

2.3. THERMOGRAVIMÉTRIE

On a étudié par thermogravimétrie les solides qu'il nous a été possible d'isoler par précipitation des solutions de Me_3SnCl et Me_2SnCl_2 par KOH.

2.3.1. $Me_2Sn(OH)_2$

Les essais à l'air libre nous ont permis de préciser (fig. 5 *a*) le domaine de stabilité de $Me_2Sn(OH)_2$ et sa température de déshydratation : $t = 290°$ C.

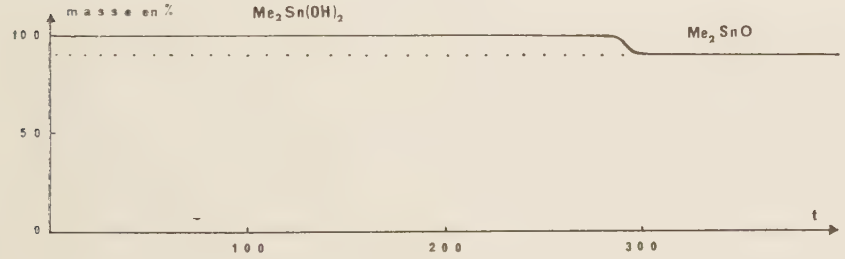


Fig. 5 *a*. — Thermogravimétrie de $Me_2Sn(OH)_2$ à l'air libre : vitesse de chauffage 20° C/h.

présentent une inflexion marquée au taux 1,33, correspondant à l'équivalence de l'ion $[Me_6Sn_3(OH)_4]^{2+}$, et ne passent pas par le point isohydrique.

2.3.2. Me_2SnCl_2, 2 $Me_2Sn(OH)_2$

Les essais effectués dans les mêmes conditions ont montré (fig. 5 *b*) que ce composé de formule brute $Me_6Sn_3Cl_2(OH_4)$ se déshydratait vers 130° C avec perte de deux molécules d'eau et donnait un solide qui correspondrait au produit : $Me_6Sn_3Cl_2O_2$. Chauffé vers 250° C, celui-ci se décompose en donnant Me_2SnCl_2 (qui est volatil à cette température) et l'oxyde de diméthylétain suivant la réaction :

$$Me_6Sn_3Cl_2O_2 \rightarrow Me_2SnCl_2 + 2\ Me_2SnO$$

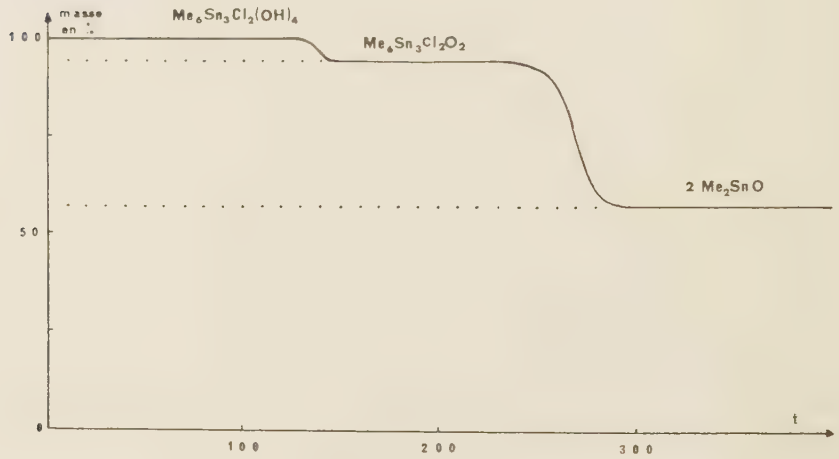


Fig. 5 *b*. — Thermogravimétrie de Me_2SnCl_2, 2 $Me_2Sn(OH)_2$ à l'air libre, vitesse de chauffage 20° C/h.

2.3.3. Me_3SnOH

Sa décomposition thermique a été étudiée par Gilman et Jones [34], elle s'effectue suivant le schéma :

$$2\ Me_3SnOH \rightarrow Me_4Sn + Me_2Sn(OH)_2 \quad \text{(vers 80-90° C)}$$

et

$$Me_2Sn(OH)_2 \rightarrow Me_2SnO + H_2O \qquad \text{(vers 300° C)}$$

Effectivement, nous avons obtenu au-dessus de 300° C un produit qui correspondrait bien à l'oxyde de diméthylétain (fig. 6 *a*).

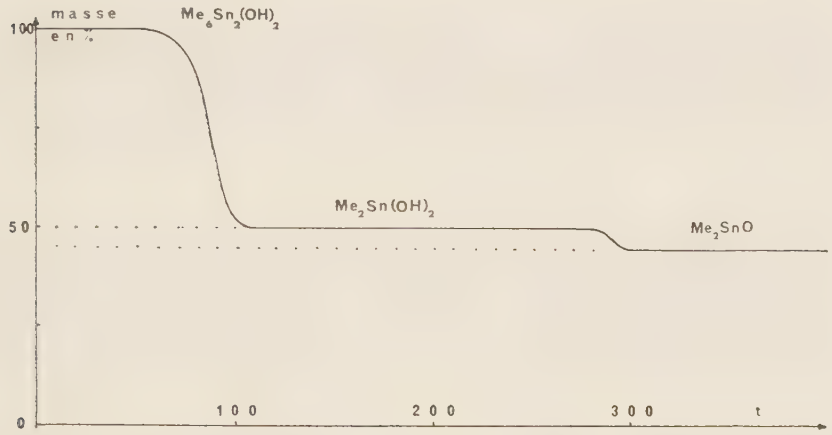


Fig. 6 *a*. — Thermogravimétrie de Me_3SnOH à l'air libre, vitesse de chauffage 20° C/h.

2.3.4. Me_3SnCl, Me_3SnOH

On observe une décomposition analogue à celle du produit précédent (fig. 6 *b*). Le composé final, obtenu au-dessus de 300° C, est l'oxyde de diméthylétain Me_2SnO.

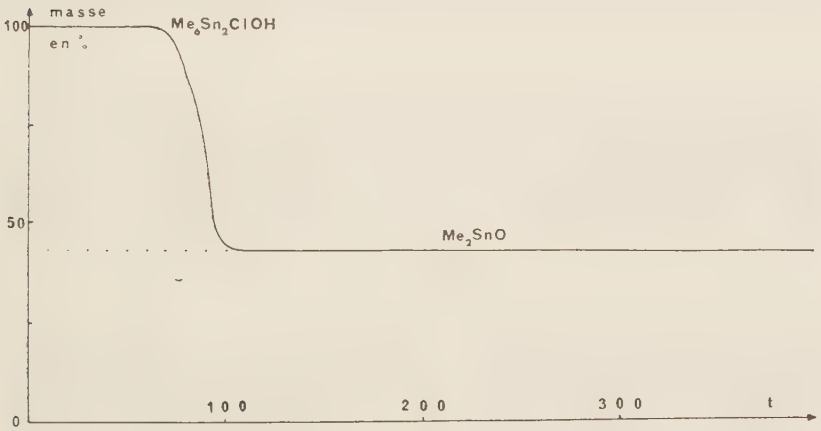
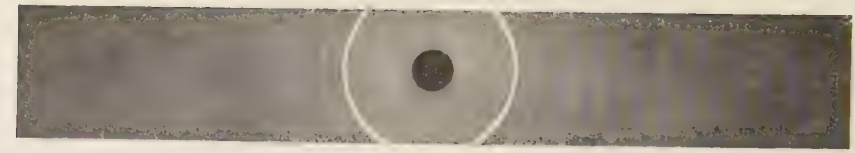
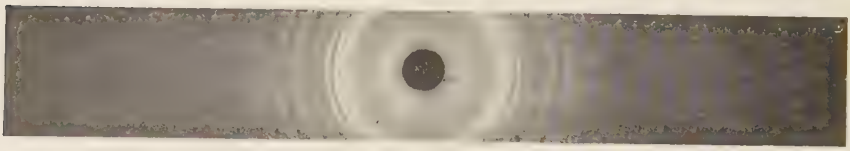


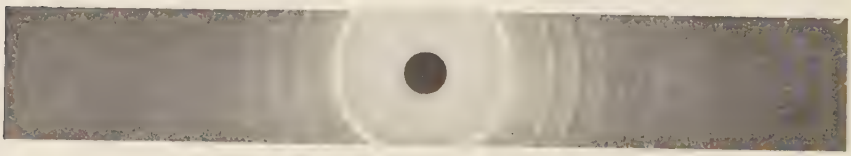
Fig. 6 *b*. — Thermogravimétrie de Me_6Sn_2ClOH à l'air libre, vitesse de chauffage 20° C/h.



Me_3SnCl

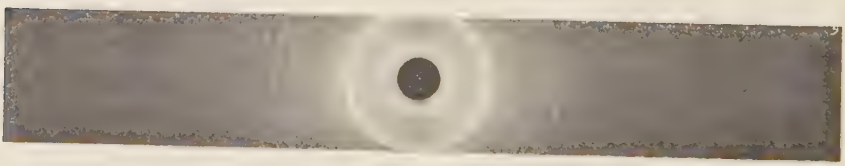


Me_6Sn_2ClOH



Me_3SnOH

Me_2SnCl_2



$Me_6Sn_3Cl_2(OH)_4$

$Me_2Sn(OH)_2$

Fig. 7. — Diagrammes de diffraction des rayons X.

2.4. Rayons X

On a utilisé la diffraction des rayons X (*) pour identifier les phases solides isolées dans l'étude des systèmes Me_3SnCl-Me_3SnOH-H_2O et Me_2SnCl_2-$Me_2Sn(OH)_2$-H_2O (fig. 7).

III. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

1. Généralités sur l'hydrolyse des sels.

La dissolution dans l'eau des sels d'acide fort et de base faible entraîne leur dissociation ionique, en même temps qu'une acidification de la solution due à l'ionisation des cations hydratés, avec apparition de protons suivant les réactions :

$$A_pB_q + n\,H_2O \rightarrow A^{q-}_{(H_2O)n''} + B^{p+}_{(H_2O)n'} \qquad (\text{avec } n = n' + n'')$$

$$B^{p+}_{(H_2O)n'} + H_2O \rightleftarrows BOH^{(p-1)+}_{(H_2O)n'-1} + H_3O^+$$

$$BOH^{(p-1)+}_{(H_2O)n'-1} + H_2O \rightleftarrows B(OH)^{(p-2)+}_{2(H_2O)n'-2} + H_3O^+ \text{ etc.}$$

Les constantes de tels équilibres sont — d'après la théorie de Brönsted — parfaitement assimilables aux constantes d'acidité. On a donc symboliquement (cf. Notations)

$$(4) \qquad c_{1(z-1)} \rightleftarrows c_{1z} + H^+ \qquad \text{avec} \qquad k_{1z} = c_{1z} \cdot h \cdot c^{-1}_{1(z-1)}.$$

Cependant, l'expérience montre qu'il existe de nombreux composés pour lesquels les résultats expérimentaux ne sont pas conformes à la théorie du titrage d'un cation hydraté « acide » monomère par une base forte [52] [53]. Les écarts observés peuvent s'expliquer si l'on suppose l'existence, dans un certain domaine de *ph* et de concentration, à côté des ions et molécules monomères, des formes ioniques polynucléaires.

Cette association (**) ou condensation (***) doit se faire probablement

---

(*) M. Périnet, du Laboratoire de Structures Cristallines du Centre de Recherches Physiques du C. N. R. S. à Marseille a eu l'obligeance d'exécuter les diagrammes de diffraction.

(**) Existence de liaisons hydrogène B — O⋯H⋯O — B.

(***) Élimination d'eau, entre deux groupes OH voisins, avec formation d'un pont oxydique B-O-B.

par l'intermédiaire des hydroxocations car l'ion OH^- a, en effet, une forte tendance à la coordination à cause de ses trois paires d'électrons disponibles. Par conséquent, l'alcalinisation qui apporte des ions hydroxydes au milieu réactionnel doit favoriser l'isopolyassociation (ou -condensation). Celle-ci se fait, en général, par étapes.

Électrométriquement, il est possible d'avoir une indication qualitative sur l'existence, en solution, d'espèces associées ou condensées en traçant le réseau $ph = f(X, c)$. Ce réseau permet facilement de se rendre compte s'il existe ou non des formes condensées ou associées. Il suffit pour cela d'étudier la position des courbes, les unes par rapport aux autres. Si ces courbes, quelle que soit la valeur de la concentration sont confondues, on peut être sûr qu'il n'existe pas d'association. Dans le cas contraire, les courbes seront d'autant plus écartées que la quantité de produits condensés ou associés est grande. Pour ces réseaux, on remarque, en général, qu'à partir d'une certaine valeur de c, les courbes se confondent et on obtient la courbe du monomère qui permet de déterminer les valeurs des constantes de dissociation de ses formes.

2. Utilisation de la théorie du point isohydrique.

Pour interpréter les réseaux de titrage électrométrique expérimentaux, il existe, en fait, plusieurs méthodes [35] [37] [54] [55] [56] [57]. Nous utiliserons exclusivement celle découlant de la théorie du point isohydrique.

Le postulat du point isohydrique implique, d'après Carpéni [35] [36] [37] :

a) l'existence d'un équilibre de condensation ou d'association entre deux espèces principales : molécules et ions monomères d'une part, molécules et ions associés ou condensés, d'autre part;

b) le degré d'association ou de condensation (n) et le nombre de liaisons OH(z), de l'ion c_{nz}, sont liés par la relation :

$$x_i \simeq (z/n)_m$$

où m est un facteur de multiplicité.

Dans le cas du cation diméthylétain, l'abscisse isohydrique est égale à 1,45; on a donc $x_i \simeq 1{,}50 = 3/2$. L'hypothèse la plus simple ($m = 1$) consiste à admettre $z = 3$ et $n = 2$, soit l'ion $c_{23} = [Me_4Sn_2(OH)_3]^+$ qui serait prépondérant autour du point isohydrique. Cet hydroxocomplexe serait formé d'après l'équilibre :

$$2\,Me_2Sn^{2+} + 3\,OH^- \rightleftarrows Me_4Sn_2(OH)_3^+$$

ou, pour séparer l'équilibre d'association proprement dit, de celui de dissociation (neutralisation) :

$$2\ Me_2SnOH^+ \rightleftarrows Me_4Sn_2(OH)_2^{2+}$$

et

$$Me_4Sn_2(OH)_2^{2+} + H_2O \rightleftarrows Me_4Sn_2(OH)_3^{+} + H^+$$

soit symboliquement :

(5) $$2c_{11} \rightleftarrows c_{22} \quad \text{avec} \quad k_{c2} \cdot k_{22}^* \cdot k_{11}^{-2} = c_{22} \cdot c_{11}^{-2}$$

et

(6) $$c_{22} \rightleftarrows c_{23} + H^+ \quad \text{avec} \quad k_{23} = c_{23} \cdot h \cdot c_{22}^{-1}$$

3. Méthode de calcul.

Les équations fondamentales concernent la conservation de la masse

(7) $$c = \sum_n \sum_z n c_{nz}$$

et la conservation des fonctions hydroxydes

(8) $$cX = \sum_n \sum_z z c_{nz}$$

La résolution des équations (7) et (8) s'effectue de la manière suivante :

— On se place à un *ph* donné.

— Dans certaines régions, on peut, en première approximation, négliger l'une des formes de l'espèce associée par rapport aux autres, ce qui permet d'atteindre facilement les constantes les unes à la suite des autres.

— On aborde alors, avec le jeu de constantes ainsi déterminées, le calcul « en retour » du réseau expérimental (*).

Rappelons que les valeurs de ces constantes peuvent être modifiées en opérant par itérations successives jusqu'à retrouver, aux erreurs d'expériences près, le réseau expérimental. De même, plusieurs hypothèses, sur la nature des formes ioniques et moléculaires sont essayées avant d'en retenir celle qui donne le meilleur accord entre valeurs calculées et expérimentales de x.

(*) Ce dernier consiste à déterminer c_{10} dans l'équation (7) et de calculer X ou x à partir de la relation (8).

4. Détermination des constantes.

La détermination des constantes d'équilibre sera exposée sur l'exemple du système Me_2SnCl_2 + KOH dans $K^+(Cl^-)$ = 2 M à 25° C.

4.1. Constantes du monomère

Le cation hydraté Me_2Sn^{2+} se comporte comme un acide dibasique dont la courbe de titrage ne présente qu'une seule inflexion à $x = 2$. Les constantes k_{11} et k_{12} sont calculées, en se plaçant sur la courbe expérimentale la plus diluée qui correspond, en général, aux solutions du monomère. On évalue tout d'abord k_{12} au point de demi-neutralisation de la deuxième fonction acide, soit à $x = 1{,}50$, qui est pratiquement aussi le point isohydrique des réseaux. On obtient au moyen de la relation (valable à X_i) :

$$(9) \qquad k_{12} = c_{12} \cdot h \cdot c_{11}^{-1} = h_i(X_i - 1)(2 - X_i)^{-1}; \quad pk_{12} = 5{,}58 \pm 0{,}03$$

Ayant k_{12}, on détermine ensuite k_{11}, en se servant des équations (7) et (8) relatives au monomère, en faisant le calcul en plusieurs points expérimentaux.

$$(10\,a) \qquad c = c_{10} + c_{11} + c_{12}$$

$$(11\,a) \qquad cX = c_{11} + 2\,c_{12}$$

ou, en explicitant les concentrations des diverses espèces :

$$(10\,b) \qquad c = c_{10}(1 + k_{11}h^{-1} + k_{11}k_{12}h^{-2})$$

$$(11\,b) \qquad cX = c_{10}(k_{11}h^{-1} + 2\,k_{11}k_{12}h^{-2})$$

Ce système nous conduit à la relation :

$$(12) \qquad k_{11} = X[h^{-1}(1 - X) + h^{-2}(2 - X)]^{-1},$$

on obtient :

$$pk_{11} = 3{,}65 \pm 0{,}05$$

4.2. Constantes du dimère

L'espèce dimère prépondérante fournie par la relation du point isohydrique est le complexe c_{23}. Une valeur approchée de la constante k_{23} peut être immédiatement obtenue en se servant des coordonnées isohydriques, d'après la relation (du type Henderson-Hasselbalch) :

$$k_{23} = h \cdot c_{23} \cdot c_{22}^{-1} = h_i(X_i - 1)\ (1{,}5 - X_i)^{-1}$$

l'abscisse isohydrique en X étant $X_i = 1{,}45$, on trouve $pk_{23} = 4{,}55 \pm 0{,}20$. On détermine ensuite dans la majeure partie du réseau ($0{,}3 < x < 1{,}7$) le produit de constantes $k_{c2}k_{22}^*$ relatif à la forme c_{22}, au moyen des équations :

(14 *a*) $$c = c_{10} + c_{11} + c_{12} + 2\,c_{22} + 2\,c_{23}$$

(15 *a*) $$cX = c_{11} + 2\,c_{12} + 2\,c_{22} + 3\,c_{23}$$

soit en explicitant :

(14 *b*) $$c = c_{10}(1 + k_{11}h^{-1} + k_{12}^*h^{-2}) + c_{10}^2(2\,k_{c2}k_{22}^*h^{-2} + 2\,k_{c2}k_{23}^*h^{-3})$$

(15 *b*) $$cX = c_{10}(k_{11}h^{-1} + 2\,k_{12}^*h^{-2}) + c_{10}^2(2\,k_{c2}k_{22}^*h^{-2} + 3\,k_{c2}k_{23}^*h^{-3})$$

On obtient ainsi une valeur moyenne du produit $k_{c2} \cdot k_{22}^*$:

$$pk_{c2} + pk_{22}^* = 6{,}14 \pm 0{,}10$$

On a essayé de déterminer k_{21} (relative à la forme c_{21}) dans la première partie du réseau ($0 < x < 0{,}50$) et k_{24} (relative à c_{24}) dans sa dernière partie ($1{,}5 < x < 2$). N'ayant pu obtenir des valeurs significatives de ces constantes, il semblerait que les formes $c_{21} = Me_4Sn_2OH^{3+}$ et $c_{24} = Me_4Sn_2(OH)_4$ soient négligeables et pratiquement absentes en solution. Pour vérifier si les diverses constantes ainsi déterminées convenaient réellement, des réseaux théoriques ont été construits pour les différentes concentrations utilisées dans les expériences. L'accord est, en général, très satisfaisant et les écarts quadratiques moyens sont de l'ordre de 5.10^{-3}, soit inférieurs aux erreurs moyennes expérimentales.

5. **Influence de la température du milieu.**

Les constantes d'équilibre, relatives au système Me_2SnCl_2 + KOH [$K^+(Cl^-) = 2$ M], étudié à 15, 25, 35 et 45° C, ont été déterminées suivant la méthode exposée précédemment (cf. chap. III, 4). Leurs valeurs sont consignées dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Système Me_2SnCl_2 + KOH *dans* $K^+(Cl^-) = 2$ M.

t	pk_{11}	pk_{12}	$pk_{c2}+pk_{22*}$	pk_{23}
15	3,83 ± 0,05	5,75 ± 0,04	6,25 ± 0,10	4,71 ± 0,20
25	3,65 ± 0,05	5,58 ± 0,03	6,14 ± 0,10	4,55 ± 0,20
35	3,50 ± 0,07	5,40 ± 0,05	6,06 ± 0,15	4,42 ± 0,25
45	3,35 ± 0,08	5,26 ± 0,04	5,01 ± 0,20	4,30 ± 0,30

TABLEAU V

Réseaux $ph = f(x, c)$ expérimental et calculé : titrage de Me_2SnCl_2 par KOH à 15° C en milieu $K^+(Cl^-) = 2$ M.
Coordonnées isohydriques : $x_i = 1{,}45$; $ph_i = 5{,}67$.
Constantes : $pk_{11} = 3{,}83$; $pk_{12} = 5{,}75$; $pk_{c2} + pk_{22}^* = 6{,}25$; $pk_{23} = 4{,}71$.

	$c = 0{,}1$		$c = 0{,}05$		$c = 0{,}02$		$c = 0{,}01$		$c = 0{,}005$		$c = 0{,}002$		$c = 0{,}001$	
ph	x_{cal}	x_{exp}	x_{cal}	x_{exp}	x_{cal}	x_{exp}	x_{cal}	x_{exp}	x_{cal}	x_{exp}	x_{cal}	x_{exp}	x_{cal}	x_{exp}
3,00	0,184	0,190	0,145	0,148	0,095	0,090	0,038	0,035	—	—	—	—	—	—
3,50	0,519	0,515	0,446	0,450	0,371	0,370	0,327	0,330	0,280	0,275	0,176	0,180	0,041	0,038
4,00	0,851	0,846	0,793	0,790	0,721	0,720	0,675	0,680	0,634	0,640	0,583	0,580	0,524	0,525
4,50		précip.	1,048	1,043	0,996	1,00	0,957	0,952	0,925	0,920	0,888	0,884	0,862	0,857
5,00		»	1,245	1,245	1,210	1,205	1,180	1,178	1,151	1,156	1,119	1,120	1,101	1,100
5,50		»	1,405	1,402	1,393	1,395	1,383	1,380	1,374	1,375	1,361	1,360	1,352	1,350
5,67		»	1,450	1,45	1,449	1,45	1,448	1,45	1,447	1,45	1,447	1,45	1,446	1,45
6,00		»	1,528	1,570	1,549	1,557	1,570	1,575	1,589	1,594	1,611	1,610	1,623	1,628
6,50		»		précip.	1,692	1,700	1,736	1,740	1,774	1,780	1,810	1,810	1,827	1,827
Δ	0,005		0,006		0,005		0,004		0,005		0,004		0,003	

Les calculs en retour effectués à partir de ces valeurs nous ont permis de constater la bonne concordance avec les résultats expérimentaux. A titre d'exemple, les valeurs numériques obtenues pour la température de 15° C sont données dans le tableau V.

5.1. Effet de la température sur l'association

Sous l'effet de l'agitation thermique, les formes dimères se dégradent par rupture des liaisons Sn-OH. La diminution, assez importante, des écarts entre les courbes de neutralisation relatives aux solutions concentrées et diluées avec la température laissait prévoir ce résultat. La figure 8, représente le pourcentage relatif des différentes espèces pour les températures de 15 et 45° C à une concentration donnée.

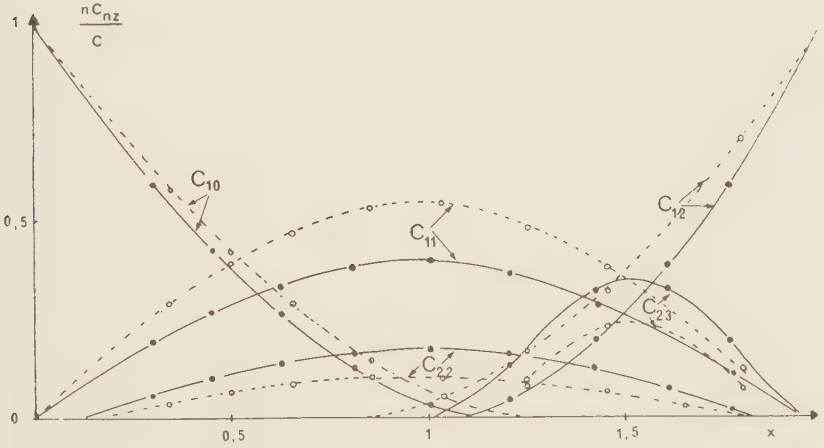


Fig. 8. — Concentrations relatives nc_{nz}/c des formes moléculaires et ioniques monomères et dimères, au cours du titrage d'une solution de Me_2SnCl_2 0,01 M dans $K^+(Cl^-) = 2$ M. Courbes en traits pleins $t = 15°$ C, courbes en pointillés $t = 45°$ C.

5.2. Effet de la température sur la dissociation

L'élévation de la température du milieu semble favoriser l'hydrolyse, donc l'acidification, aussi les constantes de dissociation augmentent-elles (cf. tableau IV). De plus, la diminution de la quantité d'espèce dimère se fait d'une façon régulière et égale pour toutes ses formes. En effet, les différences $pk_{12} - pk_{11}$ et $pk_{23} - pk_{11}$ ou $pk_{23} - pk_{12}$ sont pratiquement indépendantes de la température, du moins dans les conditions où nous avons travaillé.

5.3. Enthalpies. Entropies

La connaissance des différentes constantes d'acidité et d'association à 15, 25, 35 et 45° C rend possible la détermination des enthalpies et des entropies relatives à chacune des réactions étudiées.

Remarquons que les constantes k_{nz} et k_{cn} ne sont « qu'apparentes », aussi les valeurs obtenues pour $\Delta T^0_T, \Delta G^0_T$ et ΔS^0_T ne sont-elles qu'approchées et ne représentent-elles que des ordres de grandeurs.

Celles-ci sont déterminées en appliquant les relations classiques :

$$\frac{d \text{ Log K}}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H^0_T}{R} \tag{16}$$

$$\Delta G^0_T = - RT \text{ Log K} \tag{17}$$

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T\Delta S^0_T \quad \text{avec} \quad K = k_{nz} \text{ ou } k_{cn} \tag{18}$$

Les valeurs obtenues pour $t = 25°$ C sont consignées dans le tableau VI.

Tableau VI

Constantes à 25° C	ΔG°_{298}	ΔH°_{298}	ΔS°_{298}
$pk_{11} = 3{,}65$	$4{,}98 \pm 1$	$6{,}75 \pm 0{,}7$	$5{,}9 \pm 2$
$pk_{12} = 5{,}58$	$7{,}60 \pm 1$	$7{,}05 \pm 0{,}7$	$- 1{,}8 \pm 2$
$pk_{23} = 4{,}55$	$6{,}20 \pm 1$	$5{,}75 \pm 0{,}8$	$- 1{,}5 \pm 2$
$k_{c2} \cdot k_{22} \cdot k_{11}^{-2} = 15$	$- 1{,}60 \pm 0{,}1$	$- 9{,}30 \pm 1$	$- 25 \pm 3$

Les figures 9 et 10 montrent que, dans l'intervalle des températures étudiées, les enthalpies de formation des espèces associées et les enthalpies de dissociation en ions sont pratiquement constantes.

Le phénomène d'association est exothermique; les réactions de dissociation sont, par contre, endothermiques et mettent en jeu de faibles énergies. La variation d'entropie qui accompagne chacun des équilibres de dissociation est pratiquement négligeable. La formation du dimère, selon la réaction :

$$2\, Me_2SnOH^+ \rightleftarrows Me_4Sn_2(OH)_2^{2+}$$

correspond à une diminution d'entropie égale à environ 25 calories.degré$^{-1}$.mole^{-1}.

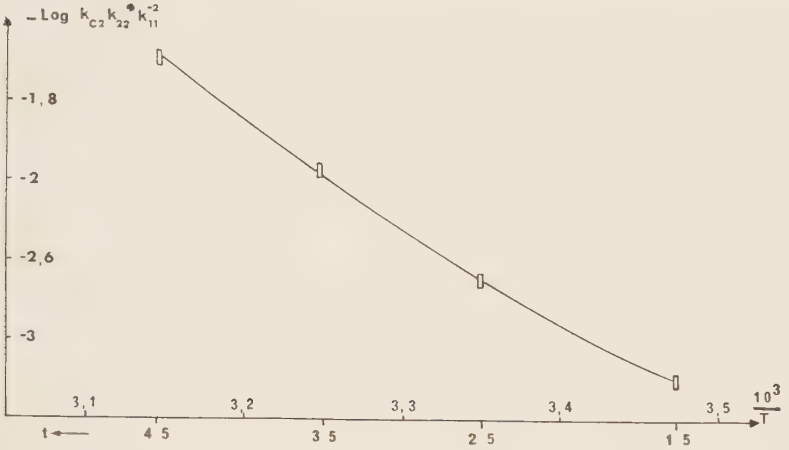


Fig. 9. — Variation de $k_{c2}.k_{22}{}^{*}k_{11}^{-2}$ avec la température entre 15 et 45° C.

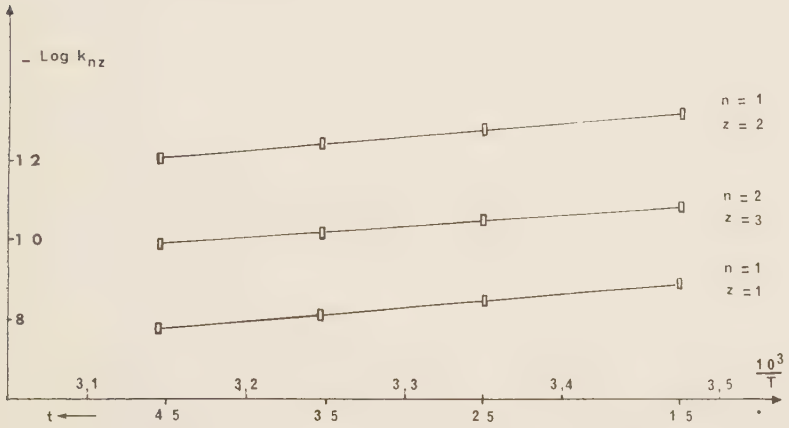


Fig. 10. — Variation de k_{11}, k_{12} et k_{23} avec la température entre 15 et 45° C.

6. **Influence de la constante diélectrique du solvant.**

Les essais ont porté sur les titrages du dichlorodiméthylétain par la potasse à 25° C dans les mélanges eau-éthanol respectivement à 7,82 et 42,19 % en masse d'éthanol, à force ionique sensiblement constante $K^{+}(Cl^{-}) = 0{,}5$ M. Nous n'avons pas travaillé sur des concentrations plus fortes en alcool parce que les expériences ont montré que le déplacement de l'abscisse isohydrique était faible, et que, d'autre part, les résultats quantitatifs lorsque la proportion d'alcool est supérieure à 80 % en masse, ne

sont pas dénués de toute critique [43] [44] [58]. Nous n'avons relevé dans ces milieux aucune modification dans la nature des formes trouvées précédemment dans l'eau. Toutefois, lorsque la proportion d'éthanol atteint 42,19 %, il est nécessaire d'introduire, dans les équations (7) et (8), les termes correctifs, relatifs aux ions $c_{34} = Me_6Sn_3(OH)_4^{2+}$ et $c_{46} = Me_8Sn_4(OH)_6^{2+}$, afin d'améliorer la concordance entre le calcul et l'expérience dans la région des taux : $1 < x < 1{,}3$ et $x > 1{,}5$.

Les produits de constantes $k_{c3} \cdot k_{34*}$ et $k_{c4} \cdot k_{46*}$ sont déterminés simultanément : à un *ph* donné, les coordonnées du point de concours des courbes $k_{c3} \cdot k_{34*} = f(k_{c4} \cdot k_{46*})$ tracées pour chaque concentration fournissent les valeurs cherchées.

6.1. Résultats

Les valeurs numériques concernant les constantes d'équilibre sont rassemblées dans le tableau VII. Les résultats relatifs au réseau obtenu dans le mélange à 42,19 % en masse d'éthanol sont réunis dans le tableau VIII.

Tableau VII

% en masse d'éthanol	pk_{11}	pk_{12}	$pk_{c2}+pk_{22*}$	pk_{23}	$pk_{c3}+pk_{34*}$	$pk_{c4}+pk_{46*}$
7,82	$3{,}45 \pm 0{,}06$	$5{,}36 \pm 0{,}04$	$5{,}40 \pm 0{,}20$	$4{,}40 \pm 0{,}10$		
42,19	$3{,}70 \pm 0{,}10$	$5{,}48 \pm 0{,}06$	$5{,}30 \pm 0{,}20$	$4{,}70 \pm 0{,}20$	$12{,}1 \pm 0{,}5$	$18{,}6 \pm 0{,}8$

6.2. Effet de la constante diélectrique sur la dissociation ionique

En comparant les résultats obtenus nous observons que :

1) L'acidité du cation hydraté Me_2Sn^{2+} a diminué, c'est-à-dire que les équilibres de dissociation ont régressé. Les hydroxocations sont donc devenus des acides plus faibles et d'autant plus que la proportion d'éthanol est grande.

2) En accord avec la relation empirique de Denison, Ramsey et Gilkerson [59] [60], on constate que la constante diélectrique a, en première approximation, moins d'influence sur le deuxième couple acido-basique $Me_2SnOH^+/Me_2Sn(OH)_2$ que sur le couple Me_2Sn^{2+}/Me_2SnOH^+. Les pk_{11} varieront donc un peu plus que les pk_{12}. Sur la figure 13 sont portés les pk_{nz} en fonction de $1/\varepsilon$.

6.3. Effet de la constante diélectrique sur l'association

La figure 11 représente la fonction $nc_{nz} \cdot c^{-1} = f(x)$, pour une concentration donnée et pour les deux mélanges utilisés. Elle nous montre que la

Tableau VIII

Réseaux $ph = f(x, c)$ expérimental et calculé : titrage de Me_2SnCl_2 par KOH à 25° C en milieu $K^+(Cl^-) = 0,5$ M dans le mélange eau-éthanol à 42,19 % en masse.

Coordonnées isohydriques : $x_i = 1,415$; $ph_i = 5,36$.

Constantes : $pk_{11} = 3,70$; $pk_{12} = 5,48$; $pk_{c2} + pk_{22^*} = 5,30$; $pk_{23} = 4,70$; $pk_{c3} + pk_{34^*} = 12,1$; $pk_{c4} + pk_{46^*} = 18,6$.

	$c = 0,04$		$c = 0,02$		$c = 0,01$		$c = 0,004$		$c = 0,002$		$c = 0,001$	
ph	x_{cal}	x_{exp}	x_{cal}	x_{exp}	x_{cal}	x_{exp}	x_{cal}	x_{exp}	x_{cal}	x_{exp}	x_{cal}	x_{exp}
3,00	0,300	0,31	0,210	0,219	0,122	0,136						
3,50	0,692	0,70	0,602	0,609	0,515	0,525	0,393	0,40	0,280	0,285	0,100	0,10
4,00	0,968	0,978	0,916	0,926	0,857	0,868	0,779	0,785	0,714	0,710	0,636	0,630
4,50	1,174	1,186	1,134	1,140	1,097	1,105	1,047	1,045	1,008	1,000	0,968	0,960
5,00		précip.	1,310	1,318	1,287	1,295	1,259	1,266	1,240	1,245	1,225	1,225
5,36		»		précip.	1,415	1,415	1,412	1,415	1,410	1,415	1,407	1,415
5,50		»		»	1,453	1,455	1,465	1,470	1,473	1,470	1,477	1,475
6,00		»		»		précip.	1,643	1,640	1,678	1,670	1,711	1,710
6,50		»		»		»	1,800	1,795	1,840	1,835	1,870	1,865
Δ	0,010		0,008		0,006		0,005		0,006		0,004	

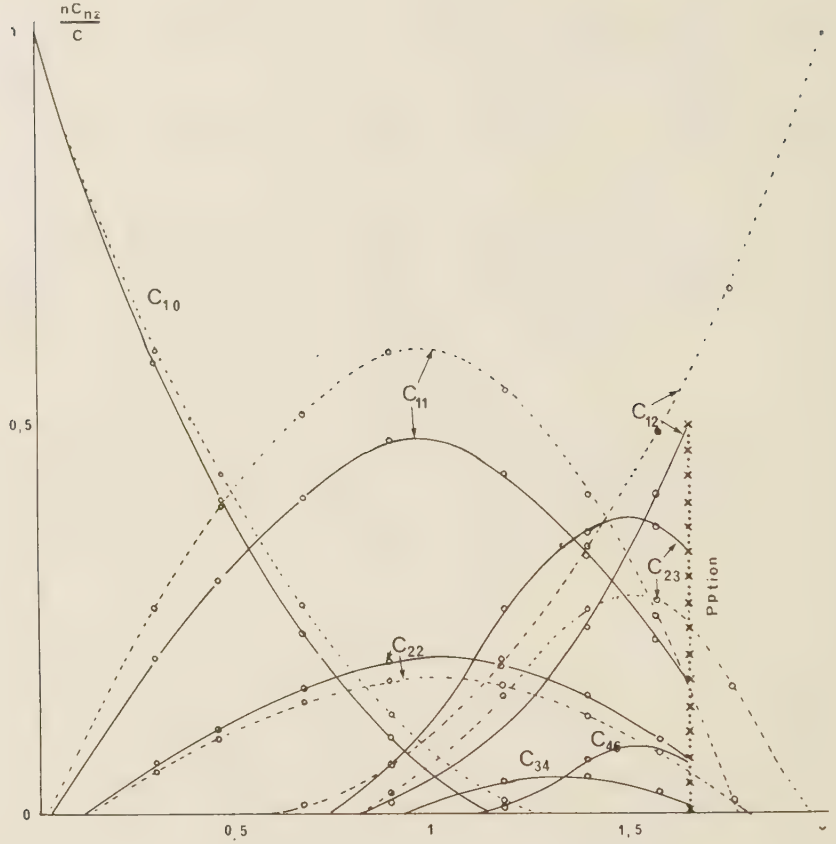


Fig. 11. — Concentrations relatives nc_{nz}/c des formes moléculaires et ioniques, au cours du titrage d'une solution de Me_2SnCl_2 0,01 M à 25° C, dans $K^+(Cl^-) = 0,5$ M.

Courbes en pointillés : mélange eau-éthanol à 7,82 % en masse d'éthanol.
Courbes en traits pleins : mélange eau-éthanol à 42,19 % en masse d'éthanol.

proportion des produits associés augmente avec le pourcentage d'éthanol. Ceci était prévisible puisque les forces d'attraction des ions, provoquant le phénomène d'association, sont inversement proportionnelles à la constante diélectrique du solvant. Cependant, la proportion des espèces de degré d'association supérieur à 2 est relativement faible. Aussi, la variation de l'abscisse du point isohydrique a-t-elle été attribuée uniquement aux modifications des constantes de dissociation des espèces monomère et dimère, comme on peut le remarquer sur la figure 12.

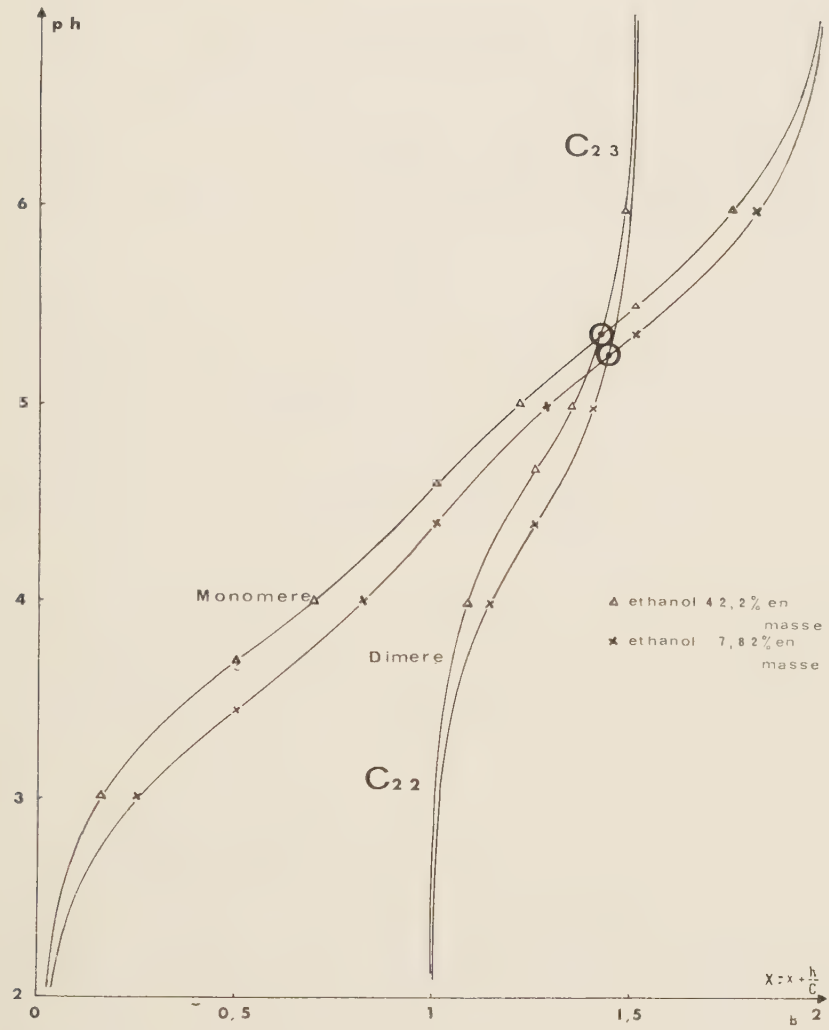


Fig. 12. — Courbes $ph = f(X, c)$ des espèces monomère et dimère, à 25° C, relatives au système Me_2SnCl_2 + KOH [$K^+(Cl^-)$ = 0,5 M] dans les mélanges eau-éthanol à 7,82 et 42,19 % en masse d'éthanol.

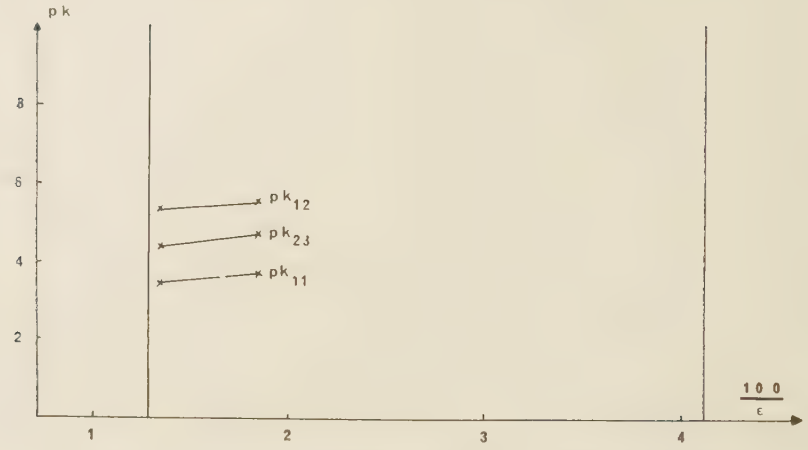


Fig. 13. — Variation des pk_{nz} en fonction de la constante diélectrique du mélange eau-éthanol.

RÉSUMÉ. CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié, par électrométrie, l'isopolyassociation (ou condensation) pouvant exister dans les solutions suffisamment concentrées du cation diméthylétain. Deux paramètres dont peut dépendre ce phénomène ont orienté nos recherches :

— température du milieu,
— nature du solvant.

L'interprétation des expériences, basée essentiellement sur la théorie du point isohydrique et confirmée par le calcul en retour des réseaux, a permis d'arriver aux résultats suivants :

L'espèce associée prépondérante, en équilibre avec le monomère, est un dimère : l'hydrolyse du cation Me_2Sn^{2+} s'accompagne de la formation d'une quantité notable de l'ion dimère dibasique $Me_4Sn(OH)_2^{2+}$. Quand le *ph* augmente par alcalinisation, les radicaux OH continuent à se fixer sur cette forme pour donner l'ion $Me_4Sn_2(OH)_3^{+}$. L'addition ultérieure de base rompt les liaisons Sn-OH-Sn, de sorte que la neutralisation à *ph* 8-9 conduit finalement à l'hydroxyde monomère $Me_2Sn(OH)_2$.

Entre 15 et 45° C, en milieu de force ionique sensiblement constante, l'abscisse du point isohydrique des réseaux $ph = f(X, c)$ ne varie pratiquement pas. La température influe faiblement et de façon quantitative,

sur l'association des hydroxocations. L'agitation thermique dégrade les édifices moléculaires et favorise les réactions d'acidité du cation hydraté diméthylétain.

Le pouvoir diélectrique du milieu constitué par le solvant agit, lui aussi, sur la liberté relative des ions présents. Une diminution de la constante diélectrique dans les mélanges ayant des propriétés voisines, comme l'eau et l'éthanol, fait régresser les équilibres de dissociation. Lorsque la teneur en alcool augmente, la proportion des formes associées c_{22} et c_{23} devient plus importante. Dans les solutions très concentrées, l'association peut se poursuivre pour donner la forme trimère $c_{34} = Me_6Sn_3(OH)_4^{2+}$ et même l'ion tétramère $c_{46} = Me_8Sn_4(OH)_6^{2+}$.

L'analyse des phases solides du système Me_3SnCl-Me_3SnOH-H_2O a été faite par la méthode des restes. Un sel nouveau, bien cristallisé, de composition Me_6Sn_2ClOH a été isolé. L'étude de l'évolution des phases homogènes et hétérogènes effectuée sur le système Me_2SnCl_2-$Me_2Sn(OH)_2$-H_2O, a montré qu'un composé de taux $1 < x < 1{,}5$, probablement celui de taux 1,33 précipite dans les solutions concentrées. Ces résultats ont été confirmés par l'analyse thermogravimétrique et la diffraction des rayons X.

BIBLIOGRAPHIE

[1] M. E. Kenney et A. W. Laubengayer, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 76, 1954, p. 4839.
[2] G. S. Smith et J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 81, 1959, p. 3907.
[3] C. E. Friedline et R. S. Tobias, *Inorg. Chem.*, t. 5, 1966, p. 354.
[4] J. K. Lawrence et J. E. Prue, *International Conference on Coordination Chemistry*, Londres, 1959.
[5] G. Schwarzenbach et M. Schellenberg, *Helv. Chim. Acta*, t. 48, 1965, p. 28.
[6] R. S. Tobias, I. Ogrins et B. A. Nevett, *Proceeding 7th International Conference on Coordination Chemistry*, Stockholm, 1962.
[7] R. S. Tobias et M. Yasuda, *Can. J. Chem.*, t. 42, 1964, p. 731.
[8] K. Gingold et coll., *J. Am. Chem. Soc.*, t. 74, 1952, p. 3099.
[9] E. G. Rochow et D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 75, 1953, p. 2877.
[10] R. S. Tobias, I. Ogrins et B. A. Nevett, *Inorg. Chem.*, t. 1, 1962, p. 638.
[11] M. Yasuda et R. S. Tobias, *Inorg. Chem.*, t. 2, 1962, p. 207.
[12] M. J. Janssen et J. G. A. Luijten, *Rec. Trav. chim.*, t. 82, 1963, p. 1008.
[13] B. A. Nevett et R. S. Tobias, *Chem. and Ind.*, 1963, p. 40.
[14] R. S. Tobias et M. Yasuda, *J. Phys. Chem.*, t. 68, 1964, p. 1820.
[15] R. S. Tobias, H. N. Farrer, M. B. Hughes et B. A. Nevett, *Inorg. Chem.*, t. 5, 1966, p. 2052.
[16] R. H. Prince, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 1783.
[17] N. K. Dey et B. Ghoush, *Proc. Nat. Acad. Sc. India*, t. 15, 1946, p. 143.
[18] N. K. Dey, *J. Ind. Chem. Soc.*, t. 25, 1948, p. 571.
[19] J. G. A. Luijten, *Rec. Trav. Chim.*, t. 86, 1966, p. 873.
[20] M. P. Brow, R. Okawara et E. G. Rochow, *Spectrochim. Acta*, t. 16, 1960, p. 595.

[21] R. S. Tobias et M. M. McGrady, *Inorg. Chem.*, t. 3, 1964, p. 1157.
[22] H. N. Farrer, M. M. McGraby et R. S. Tobias, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 87, 1965, p. 5019.
[23] H. C. Clark et Wilkins, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 958.
[24] H. C. Clark et R. J. O'Brien, *Inorg. Chem.*, t. 2, 1963, p. 786.
[25] A. J. Gibbons, A. K. Sawver et A. Ross, *J. Org. Chem. Soc.*, t. 82, 1960, p. 3295.
[26] R. Okawara et E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 82, 1960, p. 3285.
[27] R. Okawara, *Proc. Chem. Soc.*, 1961, p. 383.
[28] D. L. Alleston, A. G. Davies et B. N. Figgis, *Proc. Chem. Soc.*, 1961, p. 457.
[29] D. L. Alleston, A. G. Davies et M. Hancock, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 5744.
[30] R. C. Poller, *J. Organometal. Chem.*, t. 3, 1965, p. 321.
[31] N. Kasai, K. Yasuda et R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, t. 3, 1965, p. 172.
[32] J. G. A. Luijten et G. J. M. Van der Kerk, *Rec. Trav. Chim.*, t. 82, 1963, p. 1179.
[33] K. Yasuda et R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, t. 1, 1964, p. 360.
[34] H. Gilman et R. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 62, 1940, p. 980.
[35] G. Carpéni, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 503.
[36] G. Carpéni, *Annales*, Fac. Sciences, Marseille, 1960.
[37] G. Carpéni, *Can. J. Chem.*, t. 46, 1968, p. 1788.
[38] E. L. Weinberg, *U. S. P.*, t. 2, 1955, p. 679.
[39] J. G. A. Luijten et G. J. M. Van der Kerk, *Investigation in the Field of Organotin Chemistry*, Tin Research Institute, Greenford, 1955, p. 83.
[40] J. G. A. Luijten et G. J. M. Van der Kerk, *J. Appl. Chem.*, t. 6, 1956, p. 49.
[41] J. Mitchell et D. M. Smith, *Aquametry Chemical Analysis*, t. 5, 1948.
[42] G. Carpéni, J. Haladjian et S. Poize, *J. Chim. Phys.*, t. 61, 1964, p. 733.
[43] R. G. Bates, *Determination of pH, theory and practice*, J. Wiley, New York, 1964.
[44] C. L. de Ligny et P. F. Luykx, *Rec. Trav. Chim.*, t. 79, 1960, p. 699.
[45] R. G. Bates, M. Paabo et R. A. Robinson, *J. Phys. Chem.*, t. 67, 1963, p. 1833.
[46] W. J. Gelsema, Thèses, Utrecht, 1964.
[47] Schreinemakers, Z. *Phys. Chem.*, t. 11, 1893, p. 76.
[48] Asso et G. Carpéni, *Omagiu Acad. Prof. Raluca Ripan*, 1960, p. 81.
[49] M. Asso et G. Carpéni, *Can. J. Chem.*, t. 46, 1968, p. 1795.
[50] G. Douheret, *Bull. Soc. Chim.*, 1968, p. 513.
[51] R. G. Bates, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1908.
[52] J. Haladjian et G. Carpéni, *J. Chim. Phys.*, t. 64, 1967, p. 1338.
[53] E. Lanza et G. Carpéni, *Electrochim. Acta*, t. 13, 1968, p. 519.
[54] J. Bye, *Soc. Chim.*, 1953, p. 390.
[55] J. Lefebvre, *J. Chim. Phys.*, t. 54, 1957, p. 553.
[56] L. G. Sillen, *Acta Chem. Scand.*, t. 10, 1956, p. 803.
[57] L. G. Sillen, *Acta Chem. Scand.*, t. 15, 1961, p. 1981.
[58] C. L. de Ligny et P. F. Luykx, *Rec. trav. Chim.*, t. 77, 1959, p. 154.
[59] J. T. Denison et J. B. Ramsey, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 77, 1955, p. 2615.
[60] W. R. Gilkerson, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 1199.

(Manuscrit reçu le 28 juin 1968).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Extension de la notion d'acido-basicité aux solvants partiellement aqueux.

Vu et permis d'imprimer :
Marseille, le 15 octobre 1968.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
P. ROUARD

IMPRIMÉ EN FRANCE

DÉPÔT LÉGAL Éd. N° 1592. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. LAVAL, N° 5738. 11-1968.